

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139215

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 02-259525

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1990

(72)Inventor : SHIROTA DAIGO  
ENOMOTO MICHIO  
KAMIHATA NAUYUKI

## (54) METHOD FOR WASHING POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove residual alkali metallic salts by washing a polyarylene sulfide prepared by reacting an alkali metal (hydro)sulfide with a dihalogen aromatic compound in a polar solvent according to a specific method.

CONSTITUTION: An alkali metal (hydro)sulfide [preferably sodium (hydro)sulfide] is initially reacted with a dihalogen aromatic compound (preferably p- dichlorobenzene) in a polar solvent (preferably N-methyl-2-pyrrolidone) and produced polyarylene sulfide particles are then separated from the resultant reaction mixture. The above-mentioned particles are subsequently washed with an organic solvent (e.g. acetone), having a lower boiling point than that of water and compatible with the aforementioned polar solvent and water and then washed with water. Furthermore, the above-mentioned particles are preferably washed by a method for washing with the organic solvent and water as follows. The organic solvent or water in a stirrable amount is added and the aforementioned particles in a slurry form are slowly stirred.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139215

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 75/02

識別記号  
NTX

庁内整理番号  
7167-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの洗浄方法

⑰ 特 願 平2-259525

⑱ 出 願 平2(1990)9月28日

⑲ 発 明 者	城 田	大 吾	千葉県市原市姉崎海岸1番地1	出光石油化学株式会社内
⑲ 発 明 者	榎 本	道 男	千葉県市原市姉崎海岸1番地1	出光石油化学株式会社内
⑲ 発 明 者	上 端	尚 之	千葉県市原市姉崎海岸1番地1	出光石油化学株式会社内
⑳ 出 願 人	出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号			
㉑ 代 理 人	弁理士 渡辺 喜平			

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) 極性溶媒中でアルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得られる反応混合物から分離したポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄するにあたり、該ポリアリーレンスルフィド粒子を、水より低沸点であり、かつ上記極性溶媒及び水と相溶性を有する有機溶媒で洗浄した後、水洗することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法。

(2) 極性溶媒中でアルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得られる反応混合物から分離して乾燥させたポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄するにあたり、該ポリアリーレンスルフィド粒子を、水より低沸点であり、かつ水と相溶性を有

する有機溶媒で洗浄した後、水洗することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法。

(3) 極性溶媒中でアルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得られる反応混合物から分離して乾燥させたポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄するにあたり、該ポリアリーレンスルフィド粒子を、水より低沸点であり、かつ水と相溶性を有する有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法。

(4) ポリアリーレンスルフィド粒子を混合溶媒による洗浄後に水洗することを特徴とする請求項3記載のポリアリーレンスルフィドの洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、極性溶媒中でアルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィドの洗浄方法に関する。

## 〔従来の技術〕

ポリアリーレンスルフィド(PAS)は、一般に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の極性溶媒中で、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物及び/又はアルカリ金属水硫化物とを反応させることにより製造されている。

上記PASの製造において反応により得られた反応混合物を濾別した場合、粒子状のPASが得られるが、このPASは極性溶媒や副生するアルカリ金属塩類を含んでいる。また、濾別後に乾燥操作を施した場合でも、アルカリ金属塩類はPAS中に残存している。そして、このようにPASに残存したアルカリ金属塩は、製品の伸び、引張強度等の力学的性能の低下や、抵抗値等の電気的特性の低下の原因となるため、PAS製造後にこのアルカリ金属塩類を除去する必要がある。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

PASからアルカリ金属塩類を除去するために、反応混合物を濾別して得た粒子状PASの場合

エチレングリコールと水とアルカリ金属塩類とが混ざったものとなり、そのまま排水として捨てることができない。そこで、これらを蒸留により分離しようとする、エチレングリコールは水より高沸点であるため、蒸留塔において塔底にアルカリ金属塩類を溶解したエチレングリコールが存在することになり、アルカリ金属塩類とエチレングリコールの分離工程が必要になってしまう。

このように、従来のPAS洗浄法は、洗浄液の処理が面倒であり、しかもアルカリ金属塩類の除去率が十分でないという欠点があった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、PAS中に残存するアルカリ金属塩類を効率良く除去することができる上、洗浄液の処理工程を簡素化することができるPASの洗浄方法を提供することを目的とする。

## 〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明は、上記目的を達成するため、第一発明として、極性溶媒中でアルカリ金属硫化物及び/又はアルカリ金属水硫化物とジハロゲン芳香族化

合には、すぐに水洗することが考えられるが、このときPASに付着している極性溶媒も水により洗い落とされるため、洗浄液は極性溶媒と水とが混ざったものとなり、環境問題の点からそのまま排水として捨てることができない。また、極性溶媒は一般に高価であることから、極性溶媒を水から分離して再使用することが必要である。この場合、極性溶媒と水との分離方法としては蒸留が考えられるが、極性溶媒の方が水より高沸点であるため、蒸留塔において塔底にアルカリ金属塩類を溶解した極性溶媒が存在することになり、その分離がさらに必要となってしまう。また、極性溶媒に溶解性をもつ溶媒(例えばメチレンクロライド)による抽出も考えられるが、この場合においても結局、水と抽出溶媒との分離工程が必要となる。

一方、反応混合物を濾別後さらに乾燥させて得た粒子状PASの場合には、エチレングリコールを用いて洗浄すること等が提案されているが(特開昭60-210631号公報)、この場合でも洗浄液は

合物とを反応させて得られる反応混合物から分離したポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄するにあたり、該ポリアリーレンスルフィド粒子を、水より低沸点であり、かつ上記極性溶媒及び水と相溶性を有する有機溶媒で洗浄した後、水洗することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法を提供する。

また、本発明は、第2発明として、前記反応混合物から分離して乾燥させたポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄するにあたり、該ポリアリーレンスルフィド粒子を、水より低沸点であり、かつ水と相溶性を有する有機溶媒、又はこの有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄した後、有機溶媒のみを用いた場合は必ず、有機溶媒と水との混合溶媒を用いた場合は必要に応じ、水洗することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法を提供する。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において洗浄を行なうPASは、極性溶媒中でジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫

化物及び／又はアルカリ金属水硫化物とを反応させて得たものである。

この場合、上記ジハロゲン芳香族化合物、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物の種類、あるいはこれらの重合操作としては、例えば以下に述べるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### (a) ジハロゲン芳香族化合物

原料モノマーであるハロゲン芳香族化合物としては、たとえば、*m*-ジハロベンゼン、*p*-ジハロベンゼン等のジハロベンゼン類；2, 3-ジハロトルエン、2, 5-ジハロトルエン、2, 6-ジハロトルエン、3, 4-ジハロトルエン、2, 5-ジハロキシレン、1-エチル-2, 5-ジハロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-3, 6-ジハロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2, 5-ジハロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 5-ジハロベンゼンなどのアルキル置換ジハロベンゼン類またはシクロアルキル置換ジハロベンゼン類；1-フェニル-2, 5-ジハロベ

ンゼン、1-ベンジル-2, 5-ジハロベンゼン、1-*p*-トルイル-2, 5-ジハロベンゼン等のアリール置換ジハロベンゼン類；4, 4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1, 4-ジハロナフタレン、1, 6-ジハロナフタレン、2, 6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類、3, 5-ジハロ安息香酸、4, 4'-ジハロジフェニルエーテル、4, 4'-ジハロジフェニルエーテル、4, 4'-ジハロジフェニルケトン、4, 4'-ジハロジフェニルスルフィド、4, 4'-ジハロジフェニルスルフォキシドなどが挙げられる。

これらのジハロゲン芳香族化合物における2個のハロゲン元素は、それぞれフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

前記ジハロゲン芳香族化合物の中でも、好ましいのはジハロベンゼン類であり、特に*p*-ジクロベンゼンを主成分とするものである。

これらのジハロゲン芳香族化合物はそれぞれ単

独で用いてもよいし、2種以上の組み合わせで用いてもよく、また、他のジハロゲン芳香族化合物、たとえばジハロゲン芳香族カルボン酸やそのアルカリ金属塩と併用してもよい。

なお、必要に応じて、トリハロベンゼン、ジハロアニリン、ジハロニトロベンゼンなどの分岐剤、モノハロベンゼン、チオフェノール、フェノール、アニリンなどの分子量調整剤などを用いることもできる。

#### (b) アルカリ金属硫化物およびアルカリ金属水硫化物

PASの硫黄源として、アルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物（以下、アルカリ金属硫化物及び／又はアルカリ金属水硫化物を、単にアルカリ金属（水）硫化物ということがある）が用いられる。

前記アルカリ金属硫化物としては、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム及び硫化セシウムなどを挙げることができる。

これらの中でも、硫化ナトリウム、及び硫化リチウムが好ましく、特に硫化ナトリウムが好ましい。

前記アルカリ金属水硫化物としては、例えば、水硫化リチウム(LiHS)、水硫化ナトリウム(NaHS)、水硫化カリウム(KHS)、水硫化ルビジウム(RbHS)、水硫化カルシウム(CaHS)及び水硫化セシウム(CsHS)等を挙げることができる。

これらの中でも、水硫化ナトリウム、及び水硫化リチウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。

これら各種のアルカリ金属（水）硫化物は、それぞれ単独で使用してもよく、あるいは、二種以上を組み合わせで使用してもよい。

さらに、アルカリ金属（水）硫化物は、硫化水素とアルカリ金属水酸化物とを原料にして得られるものであってもよい。

また、これら各種のアルカリ金属（水）硫化物は、無水物、水和物、水溶液、含水混合物のいず

れも使用することができるが、水和物、水溶液、含水混合物を使用する場合には、後述のように、反応前に脱水操作を行なう必要がある。

#### (c) 極性溶媒

極性溶媒としては、たとえば有機アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、環式有機リン化合物などがある。具体的には、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジプロピルアセトアミド、N、N-ジメチル安息香酸アミド、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリド

ン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピベリドン、N-イソプロピル-2-ピベリドン、N-メチル-2-ピベリドン、N-エチル-2-ピベリドン、N-イソプロピル-2-ピベリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピベリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピベリドン、テトラメチル尿素、N、N'-ジメチルエチレン尿素、N、N'-ジメチルプロピレン尿素、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホラン、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、及び1-フェニル-1-オキソホスホランなどが挙げられる。

これらの極性溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

前記各種の極性溶媒の中でも、非プロトン性の有機アミドもしくはラクタム類が好ましく、これらの中でもN-アルキルラクタム、N-アルキルピロリドンが好ましく、特にN-メチル-2-ピロリドンが好適である。

#### (d) 重合助剤

必要に応じ、例えば塩化リチウムが重合助剤として用いられる。

塩化リチウムの使用量は、前記アルカリ金属(水)硫化物1モルに対し、通常、0.03~2.0モルの範囲、好ましくは0.1~1.6モルの範囲で選ばれる。この塩化リチウム量が0.03モル未満では、生成する重合体の分子量が低かったり、あるいはPAS粒子中に存在する塩化ナトリウムなどの夾雑塩の含有を十分に低くすることができないことがあり、一方2.0モルを越えるとその量の割には重合助剤効果が発揮されず、むしろ生成した重合体中に塩化リチウムが高い濃度で残存するおそれがあるので好ましくない。

また、重合助剤として塩化リチウムを全く使用しないか、あるいは極めて少量の塩化リチウムを使用する場合において、原料成分のアルカリ金属硫化物として塩化リチウムを用いると、この塩化リチウムとジハロゲン芳香族化合物とが反応して塩化リチウムが生成し、生成した塩化リチウムが重合助剤として作用する。

なお、他の重合助剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、水等を使用できる。

#### (e) 重合反応操作

前記重合反応は、極性溶媒中において、必要に応じ重合助剤を使用し、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属(水)硫化物とを接触させて、PASを生成させる。

この場合、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属(水)硫化物とは、好ましくはモル比0.75:1~2.0:1、さらに好ましくはモル比0.9:1~1.2:1の割合で用いる。

極性溶媒の使用量については、反応が均一に進行するのに十分な量であればよく、特に制限はな

いが、通常、原料成分及び重合助剤の合計重量に対して0.1～10倍重量の範囲で選ばれる。この量が0.1倍重量未満では反応が不均一になるおそれがあり、また、10倍重量を越えると容積効率が悪くなり、生産性が低下するので好ましくない。

次に、前記ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属(水)硫化物との反応の好適な一例について説明すると、まず、所望の極性溶媒中に、所要量のアルカリ金属(水)硫化物と必要に応じ重合助剤とを添加し、場合により共沸蒸留、減圧蒸留等によって脱水操作を行なった後、所要量のジハロゲン芳香族化合物と必要に応じて用いられる各種添加剤成分を加え、通常180～330℃、好ましくは220～300℃の範囲の温度に加熱して重合反応を行なう。この反応温度が180℃未満では反応速度が遅すぎて実用的でなく、一方330℃を越えると副反応や生成ポリマーの劣化が生じて着色やゲル化の原因になる。

反応時間は、使用した原料成分の種類や量の割

合、重合助剤の量等により左右されるので、一概に定めることができないが、通常、20時間以内、好ましくは0.1～8時間程度である。

この重合反応は、窒素、アルゴン、二酸化炭素、水蒸気等の不活性ガス雰囲気で行なうことができるし、また反応圧力については特に制限がないが、通常、溶媒等の重合反応系の自圧ないし50Kg/cm<sup>2</sup>(絶対圧)までの圧力で反応が行なわれる。

なお、重合助剤として塩化リチウムを用いる場合、塩化リチウムまたはアルカリ金属(水)硫化物、あるいはその両方が水溶液、含水状態もしくは水和物である場合には、まず極性溶媒中に塩化リチウムあるいはアルカリ金属(水)硫化物を添加し、共沸蒸留、減圧蒸留等の脱水操作を施し、混合液を調整した後に、これに実質上無水のジハロゲン芳香族化合物を添加し、反応させることが望ましい。塩化リチウム及び原料成分のアルカリ金属(水)硫化物がいずれも無水の場合には、極性溶媒中への各成分の添加順序については特に制

限がない。反応は定常温度で行なう一段反応でもよく、段階的に温度を上げる多段反応でもよく、さらには徐々に温度を上げるような反応様式を採用してもよい。

また、前記反応混合物からのPAS粒子の分離は、遠別によって行なうことができる。

この場合、反応混合物を遠過することにより、粒状になっているPAS粒子のみを篩上に採取し、オリゴマ、重合助剤、アルカリ金属塩、反応不純物、極性溶媒、水、未反応モノマー等からなる残存溶液を篩下に採取する。

PAS粒子のみを遠別できるフィルターは、通常200～5メッシュ、好ましくは100～16メッシュのものである。

本発明は、上記のようにして得られたPAS粒子を洗浄するものであり、以下に第一発明と第二発明とに分けて説明する。

#### 第一発明

第一発明においては、反応混合物から分離したPAS粒子を、水より低沸点であり、かつ極性溶

媒及び水と相溶性を有する有機溶媒で洗浄した後、水洗する。

この場合、より具体的には、次のような手順を採ることが好ましい。

#### ①遠別後のPASの予備洗浄

PASを極性溶媒で予備洗浄することが望ましい。これは、例えば重合助剤として塩化リチウムを用いた場合、PASから塩化リチウムを前もって除去しておくためである。塩化リチウムは高価であり、回収して再使用することが好ましいからである。ただし、予備洗浄は必ずしも行なわなくてよい。

#### ②有機溶媒による洗浄

有機溶媒洗浄によりPASに付着している極性溶媒を有機溶媒で洗浄置換する。

この場合、有機溶媒は次の性質を有する必要がある。

イ、極性溶媒と相溶性があること。

これにより、極性溶媒が有機溶媒によって良好に洗浄置換される。

ロ、水と相溶性があること。

すなわち、PASは多孔性であり、下記③の段階でPASに残っている有機溶媒、アルカリ金属塩は主として孔中に存在している。よって、有機溶媒が水と相溶性がない場合、下記⑤の水洗を行なってもはっ水し、孔中の有機溶媒、アルカリ金属塩が十分に除去されない。

ハ、水より低沸点であること。

これにより、後述するように、洗浄液を蒸留によって有機溶媒とアルカリ金属塩を含む水とに分離することができる。

このような有機溶媒としては、例えばアセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを挙げることができる。有機溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

洗浄方法は特に限定されず、粒子洗浄に用いられる方法なら何でもよいが、常温、常圧でPAS粒子がスラリー状で攪拌できる程度の量（通常はPASの約5倍体積量）の有機溶媒を加えてゆ

PASの約5倍体積量）の水を加えてゆっくり攪拌する方法によるのが好ましい。また、水洗回数は、残存アルカリ金属塩の要求値に応じて適宜選べばよい。

#### ⑥洗浄液の処理

④で出てきた極性溶媒と有機溶媒との混合物は、蒸留により分離し、両者とも再使用に供する。

⑤で出てきた水、有機溶媒、アルカリ金属塩の混合物は、蒸留により分離する。このとき、有機溶媒は水より沸点が低いので、蒸留塔の塔頂より蒸出する。塔底にはアルカリ金属塩を溶解した水が残る、そのまま排水として捨てることができる。

#### 第二発明

第二発明においては、反応混合物から分離して乾燥したPAS粒子を、水より低沸点で、かつ水と相溶性を有する有機溶媒、又はこの有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄した後、場合により水洗する。

くり攪拌する方法によるのが好ましい。

#### ④有機溶媒の分離除去

次に、PASから有機溶媒を分離除去する。

有機溶媒の分離除去は、200～5メッシュ、好ましくは100～16メッシュのフィルターを用いた濾別又は遠心分離によって行なうことができる。なお、この時点では、PASには付着した有機溶媒、アルカリ金属塩が残っている。

#### ④上記②、③の操作の繰返し

上記②、③の操作を数回繰返すことが好ましい。一般的な目安としては、PAS中の極性溶媒残量が1重量%程度以下になるまで行なうのがよい。

#### ⑤水洗

最後にこのPASを水洗する。水洗により、付着している有機溶媒、アルカリ金属塩が除去される。

水洗方法は特に限定されず、粒子洗浄に用いられる方法なら何でもよいが、常温、常圧でPAS粒子がスラリー状で攪拌できる程度の量（通常は

より具体的には、次のような手順を採ることが好ましい。

#### (1) 濾別後のPASの予備洗浄

第一発明と同様にPASを極性溶媒で予備洗浄することが望ましい。その理由も第一発明と同じである。

#### (2) 乾燥

PASを乾燥させ、極性溶媒を除去する。乾燥を行なうことにより、第一発明における極性溶媒と有機溶媒との分離工程を省略できる。

乾燥方法は特に限定されないが、極性溶媒の劣化防止のために減圧下で低温乾燥することが好ましい。乾燥させて得たPAS中の極性溶媒は200wt ppm程度以下になっていることが望ましい。200wt ppmを越えると、次の有機溶媒又は有機溶媒／水の混合溶媒での洗浄時に極性溶媒が有機溶媒又は有機溶媒／水の混合溶媒に混じり、洗浄液の蒸留工程においても塔底の水側に存在してしまうため、水と極性溶媒との分離が必要になる。

(3) 有機溶媒又は有機溶媒／水の混合溶媒による洗浄

第二発明における有機溶媒は、水がPASの孔中に入り易くする役割りを果たすものであるため、有機溶媒に要求される性質としては、極性溶媒との相溶性は必要とされないが、それ以外は第一発明と同じである。

このような有機溶媒としては、第一発明で挙げたものと同じものを挙げるができる。

本工程において有機溶媒／水の混合溶媒を用いた場合、PASからアルカリ金属塩が除去される。また、混合溶媒を用いると、後の工程での有機溶媒と水・アルカリ金属塩との分離の際、水・アルカリ金属塩側に混入してくる有機溶媒の量を減らすことができ、その結果分離設備の簡素化が図れるという利点がある。

なお、有機溶媒／水の混合溶媒において、その混合比は特に制限されないが、有機溶媒を20重量%以上、特に30～80重量%とすることが適当である。

(3) で有機溶媒を用いた場合は、必ず水洗を行なう。これにより、PASに付着している有機溶媒、アルカリ金属塩が除去される。

(3) で混合溶媒を用いた場合は、必要に応じ水洗を行なう。これにより、付着している混合溶媒等が除去される。

なお、水洗方法は第一発明と同様の方法を採用できる。

#### (7) 洗浄液の処理

(3) で有機溶媒のみを用いた場合、(4) で出てきた有機溶媒は、不純物が微量であるため、そのまま再使用できることもあるが、不純物量が多くなった場合は蒸留等により分離除去する。また、(6) で出てきた水、有機溶媒、アルカリ金属塩の混合液は、第一発明と同様に蒸留によって分離する。このとき有機溶媒は水より沸点が低いので、蒸留塔の塔頂より留出する。塔底にはアルカリ金属塩を溶解した水が残り、そのまま排水として捨てることができる。

(3) で有機溶媒／水の混合溶媒を用いた場

また、洗浄方法は特に限定されず、粒子洗浄に用いられる方法なら何でもよいが、170℃程度までの加熱及び／又は14 Kg/cm<sup>2</sup>程度までの加圧を行ない、PAS粒子がスラリー状で攪拌できる程度の量（通常はPASの約5倍体積量）の溶媒を加えて攪拌する方法によるのが好ましい。

#### (4) 有機溶媒又は混合溶媒の分離除去

第一発明と同様の方法で行なうことができる。

なお、この時点では、(3) で有機溶媒のみを用いたときにはPASには付着した有機溶媒、アルカリ金属塩が残っており、(3) で混合溶媒を用いたときにはPASには付着した混合溶媒が残っている。

#### (5) 上記(3)(4)の操作の繰返し

上記(3)、(4)の操作を数回繰返すことが好ましい。これにより、有機溶媒のみを用いる場合には洗浄水をPASの孔中により入り易くさせることができ、混合溶媒を用いる場合にはアルカリ金属塩をより良好に除去することができる。

#### (6) 水洗

合、(4) で出てきた水、有機溶媒、アルカリ金属塩の混合液は、蒸留により分離する。このとき、上記と同様に有機溶媒は蒸留塔の塔頂より留出し、塔底にはアルカリ金属塩を溶解した水が残る。

なお、混合溶媒による洗浄及び水洗を行なった場合、水洗一回目の洗浄水は有機溶媒をある程度含んでいるため、有機溶媒を蒸留で分離することが望ましいが、水洗回数が多くなれば殆ど水のみになり、そのまま排水として捨てることができる。

#### [実施例]

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。  
サンプルI(実施例1, 2に用いるサンプル)の調製:

オートクレーブに塩化ナトリウム5水塩 9.13 Kg(54.3モル)、塩化リチウム 2.3 Kg(54.3モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)30ℓを入れ、160℃に



において減圧下で水を留出させた。その後、NMP 10 l、p-ジクロロベンゼン7.98 Kg (54.3モル)を加え、3時間反応させ、反応混合物を得た。

この反応混合物を冷却し、140メッシュのステンレス製ふるいで粒状ポリフェニレンスルフィド(粒状PPS)を濾別し、粒状PPSとその濾液とに分離した。次いで、この粒状PPSをNMP 20 lで洗浄した。

NMP洗浄後、140メッシュのステンレス製ふるいで粒状PPSを分離した。この分離後のウェットな粒状PPSの一部を分取し、サンプルIとして実施例1に供した。

このサンプルIは、PPS 200 g、NMP 240 g、塩化ナトリウム0.6 gからなっていた。

#### 実施例1

上記サンプルIにアセトン1000 gを添加し、ゆるやかに約30分間攪拌した。その後、24メッシュのふるいを用いて、粒状PPSと液

に分離した。この粒状PPSにまたアセトン1000 gを添加し、ゆるやかに約30分間攪拌した後、同様に24メッシュのふるいにて、粒状PPSと液に分離した。さらに、もう一度同様のアセトン洗浄及び分離を行なった。

ここで得た粒状PPS中の残NMP濃度は、0.66 wt%であった。

このアセトン洗浄・分離操作によるアセトン/NMPからなる分離液は、蒸留によりアセトンとNMPに分留し、両者共再使用に供することができた。

アセトン洗浄・分離を終えた粒状PPSに水1000 gを添加し、ゆるやかに約30分間攪拌した。その後、24メッシュのふるいを用いて、粒状PPSと液に分離した。この水洗操作をさらにもう2回行なったところ、得られた粒状PPS中の残塩量は、Na<sup>+</sup>値で66 ppmであった。この水洗操作による水/アセトン/塩化ナトリウムからなる分離液は、蒸留により、水/塩化ナトリウムとアセトンとに分離した。アセトンは再使用

に供し、塩化ナトリウムを含んだ水はそのまま排水とした。

#### 実施例2

アセトンの代わりにメタノールを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

メタノール洗浄により得られた粒状PPS中の残NMP濃度は、0.66 wt%であった。水洗により得られた粒状PPS中の残塩量は、Na<sup>+</sup>値で38 ppmであった。

#### サンプルII(実施例3~14、比較例1~3に用いるサンプル)の調製

前記サンプルIを減圧(40 Torr)下において120℃で乾燥させ、乾燥粒状PPS(サンプルII)を得た。

この乾燥粒状PPS中の残NMP濃度は120 wt ppm、残塩量はNa<sup>+</sup>値で3300 ppmであった。この乾燥粒状PPSをPPS-①とした。

同様の操作を行ない、残NMP濃度が180 wt ppm、残塩量がNa<sup>+</sup>値で3400 ppmの乾燥粒状PPSをPPS-②、残NMP濃度が150

wt ppm、残塩量がNa<sup>+</sup>値で11400 ppmの乾燥粒状PPSをPPS-③とした。

#### 実施例3

密閉容器中で、PPS-①にメタノール1000 gを添加し、140℃にてゆるやかに約30分間攪拌した。その後常温まで降温し、24メッシュのふるいにて粒状PPSと液に分離した。この粒状PPSを再び密閉容器に移し、またメタノール1000 gを添加し、140℃にてゆるやかに約30分間攪拌した後、同様に粒状PPSと液に分離した。

次いで、実施例1と同様の水洗操作を2回行なった。

得られた粒状PPS中の残塩量は、Na<sup>+</sup>値で190 ppmであった。

分離後の液は、蒸留により水/塩化ナトリウムとメタノールとに分離した。メタノールは再使用に供し、塩化ナトリウムを含んだ水はそのまま排水とした。

#### 実施例4~14、比較例1~3

特開平 4-139215(9)

第 1 表

溶媒洗浄及び水洗の条件を第 1 表に示すように変えた以外は、実施例 3 と同様に P A S - ①、②、③の洗浄を行なった。結果を第 1 表に併記する。なお、一回の洗浄に用いた溶媒量、水量、その他の操作は実施例 3 と同じである。但し、実施例 11 では、溶媒洗浄を窒素で 8.5 Kg/cm<sup>2</sup>・G に加圧した状態で行なった。

[ 以下、空白 ]

	乾燥PPS 種類	溶 媒 洗 淨			水洗		残塩量 Na <sup>+</sup> 値 (ppm)
		溶 媒	温度℃	回数	回数		
実施例 4	PPS- ①	メタノール/水=1/1	140	1	2	84	
" 5	PPS- ②	メタノール/水=1/1	140	1	6	180	
" 6	PPS- ③	メタノール/水=1/1	170	1	4	150	
" 7	PPS- ④	メタノール/水=1/1	140	2	3	98	
" 8	PPS- ⑤	メタノール/水=1/1	140	3	0	21	
" 9	PPS- ⑥	メタノール/水=1/1	140	4	0	12	
" 10	PPS- ⑦	メタノール/水=1/1	140	5	0	9	
" 11	PPS- ⑧	メタノール/水=1/1	25	1	5	70	
" 12	PPS- ⑨	アセトン/水=1/1	140	1	5	210	
" 13	PPS- ⑩	エタノール/水=1/1	140	1	5	210	
" 14	PPS- ⑪	イソプロピルアルコール/水=1/1	140	1	5	150	
比較例 1	PPS- ①	25℃、常圧水洗のみ			7	1050	
" 2	PPS- ②	25℃、常圧水洗のみ			8	700	
" 3	PPS- ③	25℃、加圧(8.5Kg/cm <sup>2</sup> G)水洗のみ			7	460	

[ 発明の効果 ]

以上説明したように、本発明の洗浄方法は、ポリアリーレンスルフィドに含まれるアルカリ金属塩類を良好に除去することができ、従って残存アルカリ金属塩類が低濃度で、力学的性能の低下や電気的特性の低下が生じにくいポリアリーレンスルフィドを得ることができると共に、洗浄液の処理工程を簡素化することができる。

出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 渡辺 喜平